

## 128. Studien zur Chemie und zur Struktur anodisch erzeugter Niederschläge und Deckschichten.

II. Mitteilung <sup>1)</sup>.

### Über das anodische Verhalten von Zink in gemischten Lösungen von Natriumhydroxyd und Natriumsalzen als Badflüssigkeit

von Kurt Huber.

(24. IV. 43.)

#### I. Natronlauge/Natriumsulfat.

##### A. Übersicht über das elektrochemische Verhalten.

In der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Art und mit derselben Versuchsanordnung wurde das Verhalten von Zinkanoden in Bädern untersucht, die neben Natronlauge noch ein Natriumsalz enthielten, und zwar wurden die Konzentrationen so gewählt, dass die Summe der Natriumionenkonzentrationen stets gleich eins war. In diesem Kapitel werden Versuche beschrieben, bei denen der Natronlauge Natriumsulfat zugesetzt wurde.

Konzentration NaOH/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

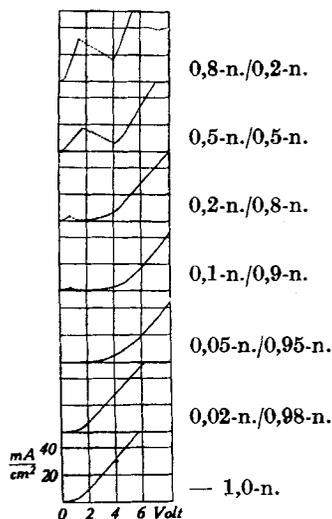


Fig. 1.

Stromspannungskurven für natriumsulfathaltige Natronlauge.

Die schematische Zusammenstellung der Stromspannungskurven (Fig. 1) gibt eine Übersicht über das elektrochemische Verhalten von Zinkanoden in solchen Mischungen. Man erkennt zunächst, dass ein grosser Anteil der Lauge durch Salzlösung ersetzt werden kann, ohne dass sich der Einfluss des Salzes stärker geltend machte. Die Kurven für Mischungen mit 0,8-, 0,5- und 0,2-n. NaOH decken sich nahezu mit denen für gleich konzentrierte, reine Natronlauge <sup>2)</sup>. Auch die Stromdichtepotentialkurven für diese Mischungen stimmen mit jenen für entsprechend konzentrierte, reine Natronlauge überein. In Bädern der Zusammensetzung 0,1-n. NaOH + 0,9-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> findet noch ein deutlicher, wenn auch sehr bald abbrechender, aktiver Stromanstieg statt, und in Bädern der Zusammensetzung 0,05-n. NaOH + 0,95-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist zwar der aktive Strom-

<sup>1)</sup> I. Mitteilung siehe Helv. **26**, 1037 (1943).

<sup>2)</sup> Vgl. K. Huber, Helv. **26**, 1037 (1943), im folgenden als Mitteilung I bezeichnet.

anstieg verschwunden, oder doch unmerklich klein geworden, aber der passive erfolgt noch analog dem in entsprechend verdünnter, reiner Natronlauge. Erst die Kurve für 0,02-n. NaOH + 0,98-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verläuft grundsätzlich anders, indem hier kein Passivierungssprung mehr eintritt. Sie gleicht hierin jener für reine Natriumsulfatlösung.

Wie für den Fall reiner Natronlauge hat man auch für Natriumsulfathaltige Natronlaugebäder zwischen einem aktiven Zustand und einem passiven Zustand der Anode zu unterscheiden. Es folgt daher wieder zuerst die Betrachtung des Verhaltens der Anoden im aktiven Zustande, sodann die desjenigen in passiven und endlich die Beschreibung der anodischen Erscheinungen in der reinen Salzlösung und in Salzlösungen mit sehr kleinem Laugegehalt.

### *B. Zur Chemie und Morphologie der Anodenprodukte.*

#### 1. Der aktive Zustand in Bädern mit Natriumhydroxyd-Gehalten $> 0,1$ -n.

Wenn für Bäder dieser Zusammensetzungen das elektrochemische Verhalten dem in reinen Natronlauge entspricht, so trifft dies auch für die sichtbaren, anodischen Veränderungen zu. Im aktiven Zustande, welcher bei hinreichender Steigerung der Badspannung, oder nach einer gewissen Zeit bei Badspannungen nahe unter derjenigen, die momentan zur Passivierung führt, aufgehoben wird, findet eine Anätzung der Anode statt, wie sie auch für reine Natronlauge typisch ist. Erwähnt sei die treppenartige Ätzung der Krystallitoberflächen und die Vertiefung und Ausweitung der Krystallitgrenzen. Vereinzelt konnte wieder, wie schon in konzentrierter, reiner Natronlauge, beobachtet werden, dass Zwischenschichten auf den Krystallitgrenzen als sehr dünne Metallwände stehen bleiben<sup>1)</sup>.

Wie in reiner Natronlauge beginnt die anodische Niederschlagsbildung in den erweiterten und vertieften Krystallitgrenzen als doppelreihiger Streifen, welcher netzartig den Krystallitgrenzen folgt (Fig. 2, Tafel I) und sich von da aus über die Oberfläche der Krystallite ausdehnt (Fig. 3, Tafel I). Der weisse Niederschlag besteht aber nicht mehr aus  $\gamma$ -Zinkhydroxyd, trotz seiner so ähnlichen morphologischen Ausbildung (vgl. Fig. 7 und 9, Mitt. I). Sein Röntgendiagramm (Fig. 4) stimmt mit keiner bekannten, unter den herrschenden,

---

<sup>1)</sup> Die Metalloberfläche erscheint im aktiven Zustande meist leicht graubraun getönt. Kurz vor dem Passivierungssprunge löst sich eine offenbar sehr dünne und lockere Schicht in Fetzen ab, und die blanke Metalloberfläche kommt zum Vorschein. Die Zusammensetzung dieser Schicht konnte nicht ermittelt werden, da die Mengen ausserordentlich klein sind. Es könnte sich um Spuren von Fremdmetallen handeln, die im Zink enthalten sein mögen.

Tafel I (sulfathaltige Bäder).

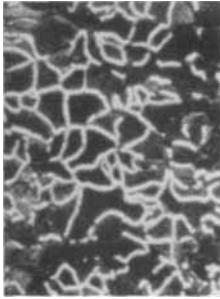


Fig. 2



Fig. 3



Fig. 5



Fig. 6

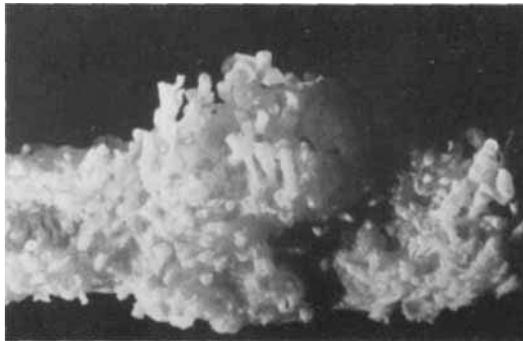


Fig. 7



Fig. 12



Fig. 14

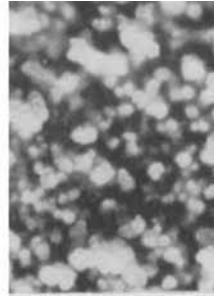


Fig. 15

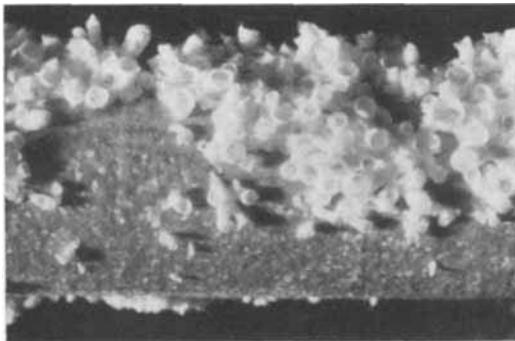


Fig. 13

Erläuterungen zu Tafel I.

Fig. 2 (25/1). Weisser Niederschlag auf den Krystallitgrenzen des Zinks. (Die während der aktiven Periode noch freie Metalloberfläche wurde nach Eintritt der Passivierung dunkelfarbig.) 0,8-n. NaOH + 0,2-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 14°, Badspannung 1,4 V. Passivierung nach 55 Minuten.

Fig. 3 (25/1). Ausdehnung des weissen Niederschlages auf die Oberfläche der Zinkkrystallite. (Betr. der freien Oberfläche vgl. bei Fig. 2). 0,2-n. NaOH + 0,8-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15,5°, Badspannung 0,7 V, Passivierung nach 25 Minuten.

Fig. 5 (100/1). Gelbe Oxydschicht, bedeckt von einem feinen, farblosen Film (an einer Stelle in der Bildmitte abgesprungen). 0,8-n. NaOH + 0,2-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15°, Badspannung 1,1 V, 60 Minuten.

Fig. 6 (100/1). An einigen Stellen des isolierten Deckschichtsplitters ist die gelbe Schicht abgesprungen, so dass der farblose Film sichtbar wird. (Damit auf der photographischen Aufnahme der feine Film sichtbar wurde, musste stark abgeblendet werden. Die körnige Struktur, die die Deckschicht zeigt, ist daher nicht reell, sondern durch Beugung vorgetäuscht.) 0,8-n. NaOH + 0,2-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 14°, Badspannung 1,3 V, 120 Minuten.

Fig. 7 (3/1). Tüten- und schlauchförmige Salzabscheidungen. 0,02-n. NaOH + 0,98-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 14°, Badspannung 4 V, 120 Minuten.

Erläuterungen zu Tafel II.

Fig. 12 (10/1). Aktive und passive Bezirke auf der Anodenoberfläche nach dem Ablösen der Reaktionsprodukte mit 5-proz. Chromsäure. 0,4-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,6-m. NaHCO<sub>3</sub>, 18°, Badspannung 5 V, 120 Minuten.

Fig. 13 (6/1). Tütenartige Bildungsform des basischen Carbonates II. 0,4-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,6-m. NaHCO<sub>3</sub>, 14°, Badspannung ansteigend von 0 bis 8 V in ca. 30 Minuten.

Fig. 14 (25/1). Die Abscheidung von basischem Carbonat II geht von einer eng begrenzten Stelle auf der Anode aus und verbreitert sich fladenartig über die Oberfläche. 1,0-m. KHCO<sub>3</sub>, 16°, Badspannung 0,5 V, 105 Minuten.

Fig. 15 (100/1). Der Niederschlag von basischem Carbonat II ist in ein Haufwerk sphäritischer Kügelchen aufgelöst. 1-m. KHCO<sub>3</sub>, 17°, Badspannung ansteigend von 0 auf 6,6 V in 15 Minuten.

chemischen Bedingungen möglichen<sup>1)</sup> Verbindung des Zinks überein und lässt sich auch nicht als Kombination von Diagrammen bekannter Verbindungen deuten. In dem von der Anode mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure heruntergelösten Niederschlag ist kein Sulfation nachweisbar; demnach scheint eine bisher unbekannte Modifikation des Zinkhydroxydes vorzuliegen.

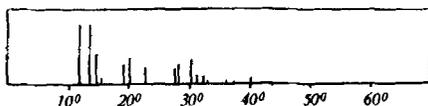


Fig. 4.

Weisser Niederschlag auf der im aktiven Zustand befindlichen Anode in natriumsulfathaltigen NaOH-Bädern.

<sup>1)</sup> Da der Elektrolyt gegen das Kohlendioxyd der Luft nicht geschützt war, hätte auch ein basisches Carbonat entstehen können, doch stimmt das Diagramm auch mit solchen von basischen Carbonaten nicht überein.

Besonders bemerkenswert erscheint bei der Niederschlagsbildung auf der aktiven Anode — und dies wird auch für das Folgende zutreffen —, dass die morphologischen Erscheinungen in erster Linie von den elektrochemischen Bedingungen, weniger von der Badzusammensetzung und der Natur der Anodenprodukte abhängig sind.

## 2. Die Niederschläge auf der passiven Anode.

Nach Eintritt des Passivierungssprunges findet wie in reiner Natronlauge Dunkelfärbung der Anode durch eine dichte Deckschicht statt; über die Farbtöne gibt Tabelle 1 Aufschluss. Der Vergleich mit der Zusammenstellung der Farbtöne in reinen Natronlaugebädern<sup>1)</sup> lehrt, dass in beiden Fällen die Färbung bei höheren Laugenkonzentrationen gleichmässiger, bei geringeren von der Krystallitorientierung abhängig ist. Auffallenderweise sind die Zwischenstufen der Färbung in den sulfathaltigen Bädern alle merklich gelber; ihr optisches Verhalten stimmt qualitativ mit dem der andern überein, wenn auch eine etwas schwächere Formdoppelbrechung festzustellen ist. Die röntgenographische Untersuchung weist wieder auf Zinkoxyd, doch scheinen die Primärteilchen noch etwas kleiner zu sein<sup>2)</sup>. Die Ergebnisse der röntgenographischen Teilchengrössenbestimmung streuen merklich; als Mittelwert für die gelben Schichten kann ein Verhältnis der a-Richtung zur c-Richtung von 100 : 30 Å angenommen werden.

Tabelle 1.

Badzusammensetzung	0,8-n. NaOH 0,2-n. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5-n. NaOH 0,5-n. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2-n. NaOH 0,8-n. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Anfärbung bei Badspannungen, für die Passivierung erst nach einiger Zeit (bis 1 h) erfolgt	leicht. gelb leicht.hellbraun dunkelockerfarben durchscheinend	gelbgrau, Farbe von der Krystallitorientierung abhängig	graugelb bis schwarz, je nach Krystallitorientierung
Färbung bei 6 Volt Badspannung (sofortige Passivierung)	glänzend blauschwarz	blauschwarz	samtschwarz

Die höhere Dispersität verursacht eine stärkere Kontraktion während des Trocknens. Die Schicht zieht sich so stark zusammen, dass zwischen den einzelnen Schollen auf den Rissen die metallische Unterlage sichtbar wird, und springt beim Schaben, ja schon beim blossen Berühren leicht ab. Infolge der starken Kontraktion ist es auch unmöglich, grössere, zusammenhängende Schichtstücke zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Mitt. I, Tabelle 1.

<sup>2)</sup> Näheres darüber steht in Kapitel III.

Mikroskopische Beobachtungen zeigen, dass die Oxydschichten aus den sulfathaltigen Bädern nicht homogen sind. Über der gelben Schicht liegt ein feiner, farbloser Film. Fig. 5 (Tafel I) lässt dies an einer dem Zink noch anhaftenden Deckschicht erkennen; der feine Film, der als trüber Schleier über der Oxydschicht und über den Kontraktionsrissen liegt, fehlt in der Bildmitte. Fig. 6 (Tafel I) zeigt den feinen Film an einem isolierten Splitter der Deckschicht.

Die blauschwarzen Deckschichten, die bei höherer Badspannung entstehen, sind ebenfalls nicht homogen. Leichtes Schaben, welches nur die oberen Lagen der Deckschicht isoliert, liefert ein fast farbloses Pulver, während Schaben unter grösserem Drucke, welches auch die dem Metall anliegende Schichtlage erfasst, ein schwarzes Pulver gibt<sup>1)</sup>. Die Oxydschicht ist hier grösstenteils farblos; bloss die dem Metall unmittelbar anhaftende Lage absorbiert das Licht stark. Der helle Anteil der Deckschicht und der mit hellem noch vermischte dunkle erzeugen genau dasselbe Röntgendiagramm, nämlich das eines dispersen Zinkoxydes.

Mit steigender Sulfatkonzentration findet gerade noch so lange Dunkelfärbung der Anode statt, wie die Stromspannungskurven (vgl. Fig. 1) noch den passiven Kurvenast enthalten, also bis zu der Badzusammensetzung 0,05-n. NaOH + 0,95-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Zugleich bleibt aber mit steigender Sulfatkonzentration das Zink, das auch im passiven Zustande der Anode in Lösung geht, nicht mehr zur gesamten Menge gelöst, sondern fällt in Form lockerer weisser Salzabscheidungen auf der Anode wieder aus.

In einem Bade der Zusammensetzung 0,5-n. NaOH + 0,5-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen neben der Oxydschicht keine weitere Anodenprodukte. Beträgt die Zusammensetzung 0,2-n. NaOH + 0,8-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so bilden sich bloss vereinzelt kleine weisse Warzen auf der im übrigen dunklen Anodenoberfläche. Bei einer Zusammensetzung von 0,1-n. NaOH + 0,9-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erscheinen schon an vielen Stellen Salzablagerungen auf der schwarzen Deckschicht, und bei noch höherer Sulfatkonzentration bedecken sie fast die ganze Anodenoberfläche. In diesen zuletzt genannten Fällen tritt der Niederschlag in einer sehr typischen Gestaltung, in tüten- oder schlauchartigen Bildungen auf (Fig. 7, Tafel I).



Fig. 8.

Schematische Ansicht zur Entstehung der Schlauchformen (G = Gasblasen).

<sup>1)</sup> Vgl. A. Klemenc, Z. El. Ch. 49, 141 (1943).

Die Tütenformen entstehen folgendermassen (Fig. 8): An einer eng begrenzten Stelle ist die oxydische Deckschicht weniger dicht. Dort bildet sich infolge der anodischen Sauerstoffentwicklung eine kleine Gasblase, aber gleichzeitig geht auch Zink als Zinkat in Lösung. Unter dem Einfluss des herrschenden Milieus muss das Zink alsbald wieder ausfallen. Das Fällungsprodukt haftet in der Phasengrenze flüssig/gasförmig<sup>1)</sup>, umgibt damit das Gasbläschen kelchartig (Fig. 8, links) und drängt es, wahrscheinlich unter Mitwirkung osmotischer Vorgänge, nach aussen. Von neuem bildet sich eine Hülle, indem das gelöste Zink im Innern des Schlauches nach vorne wandert (Fig. 8, Mitte). Gleichzeitig werden die unteren Teile verdickt. Man erkennt sehr gut während der Elektrolyse das Gasbläschen am vordern Ende des Schlauches und dass die vorderste, bläulich durchscheinende Partie des Schlauches noch die dünnsten Wandungen hat. Wächst das Gasbläschen im Verlaufe der Elektrolyse an, so verbreitern sich die Schläuche gegen das abstehende Ende zu und erscheinen dann mehr tüten- bis kelchförmig (Fig. 8, rechts). Die Wachstumsrichtung der Schläuche ist teils durch den Auftrieb der Gasblasen, namentlich aber durch die Flüssigkeitsströmung im Bade infolge des Rührens bestimmt. Sicher muss ihr Baumaterial, wenigstens im Augenblicke des Wachstums, eine gewisse Plastizität besitzen. Vor der weiteren Erörterung dieser Niederschläge sei kurz der anodische Angriff in den sehr laugearmen und laugefreien Sulfatbädern, in welchen keine eigentliche Passivierung mehr möglich ist, betrachtet.

### 3. Der anodische Angriff in sehr laugearmen und in reinen Sulfatbädern.

In einem Bade der Zusammensetzung 0,02-n. NaOH + 0,98-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bleibt die Zinkanode auch bei höheren Stromdichten aktiv; die Verlängerung der Stromspannungskurve trifft die Spannungsachse bei rund 1 Volt, nicht bei 3,5 Volt, wie im Falle der Passivierung. Wohl fällt bei konstant gehaltener Badspannung die Stromdichte infolge der anodischen Niederschlagsbildung erst rascher, dann langsamer auf kleine Werte ab, aber der Abfall erfolgt nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich. Sobald nun keine Passivierung mehr eintritt, entsteht auf der Anode auch die dunkle Deckschicht nicht mehr. Es bilden sich aber — und das ist das Auffallende — dieselben salzartigen Abscheidungen, wie auf den passivierten Anoden;

---

<sup>1)</sup> Vgl. dazu *U. R. Evans*, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. Übersetzt von *E. Pietsch*, Springer, Berlin 1939, S. 254. Das Anwachsen von Korrosionsprodukten in der Phasengrenze flüssig/gasförmig beobachtete auch *F. Eisenstecken* (Gas- und Wasserfach **76**, 561 (1933)), ohne dafür eine nähere Begründung zu geben.

sie bedecken fast die ganze Oberfläche, aber in ihrer Ausbildungsform erscheinen sie „verwildert“. Die Schläuche können Längen von mehreren Millimetern erreichen, teils werden auch die Gasblasen grösser und stossen aneinander, so dass die sie umgebende Salzabscheidung den Eindruck eines erhärteten Schaumes erweckt. Sehr grosse Gasblasen reissen bisweilen auf, und die zusammengefallenen Hüllen umgeben dann die Anode als wulstige Haut. Wiederum gleicht die Stoff-Formung durchaus der eines plastischen Materials.

In reinen Sulfatbädern endlich haften die Produkte des anodischen Angriffs kaum mehr an der Anode, sondern bilden ein dickes, bläulich durchscheinendes Badsediment. Diese Art der Abscheidung entspricht der *Lorenz*'schen Methode zur Herstellung von Metallhydroxyden<sup>1)</sup>. Mit abnehmendem Laugegehalt des Bades entstehen die anodischen Abscheidungen somit immer weniger an die Anode angepresst, der Weg des Zinks in Lösung wird länger, und die Ausfällung erfolgt erst in weiterer Entfernung von der Metalloberfläche.

Während auf der aktiven Anode in den laugereicheren Bädern immer ein sulfatfreier Körper entstand, enthalten die zuletzt genannten warzen-, tüten-, schlauch- und blasenartigen Bildungen stets Sulfationen<sup>2)</sup>. Es sind Körper, die in chemischer Hinsicht laut Ergebnis der Röntgenuntersuchung zwischen dem  $\alpha$ -Zinkhydroxyd und dem bekannten, basischen Zinksulfat<sup>3)</sup> stehen. Ihre *Debye*-Diagramme sind linienreicher als solche des  $\alpha$ -Hydroxyds, aber noch nicht so linienreich und scharf, wie die eines wohlkrystallisierten basischen Sulfates.

Dem  $\alpha$ -Hydroxyd am nächsten kommt das Badsediment aus der reinen Natriumsulfatlösung. Demnach bestimmt die Badkonzentration nur beschränkt die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes. Wichtiger ist in erster Linie wohl die Geschwindigkeit der Lieferung von Zinkionen durch den anodischen Angriff. Dies, sowie die Gestaltung der Niederschläge machen es wahrscheinlich, dass ein gel förmiges Material, das  $\alpha$ -Hydroxyd, als erstes Fällungsprodukt entsteht, welches der morphologischen Differenzierung leicht zugänglich ist und allmählich, unter allerdings unvollständig bleibender Umwandlung in basisches Sulfat durch Reaktion mit der Badflüssigkeit, erhärtet, denn es ist nicht anzunehmen, dass das wohlkrystallisierende basische Sulfat eine Formung wie die beobachtete erlaube.

<sup>1)</sup> *R. Lorenz*, Z. anorg. Ch. **12**, 436 (1896). Über die Zusammensetzung des Niederschlages vgl. weiter unten.

<sup>2)</sup> Es entstehen also an der Anode in einem Bade z. B. von der Zusammensetzung 0,2-n. NaOH + 0,8-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im aktiven und im passiven Zustande nicht dieselben chemischen Körper!

<sup>3)</sup> *W. Feitknecht*, Helv. **13**, 22 (1930); Zusammensetzung: ZnSO<sub>4</sub> · 3 Zn(OH)<sub>2</sub>.

Der komplexe Bildungsmechanismus der schlauch- und trichterförmigen Salzablagerungen, wie er eben erörtert wurde, reiht diese denjenigen Körpern an, für die *V. Kohlschütter*<sup>1)</sup> die Bezeichnung „somatoide Bildungsformen“ geprägt hat. Einen besonders typischen Charakter erhalten sie erstens dadurch, dass der „Formungsstoff“<sup>2)</sup>, d. h. jenes plastische Material, das die gestaltenden, äussern Einflüsse aufnimmt und sie auf die endgültige Substanz zu übertragen vermag, ein Reaktionszwischenprodukt, also „systemeigen“ ist, zweitens dadurch, dass dieselben Schlauch- und Trichterformen, aus einem andern chemischen Stoff bestehend, auch in Carbonatbädern entstehen können, wie das nächste Kapitel zeigen wird. Sie repräsentieren „Formtypen“<sup>3)</sup>, die einen bestimmten Komplex physikalisch-chemischer Bedingungen zum Ausdruck bringen, im übrigen aber von der chemischen Stoffnatur der sie aufbauenden Substanz wenig abhängig sind.

## II. Natronlauge/Natriumhydrogencarbonat.

### A. Übersicht über das elektrochemische Verhalten.

Wie im vorangehenden Abschnitt bei den  $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Gemischen wurden wieder die Konzentrationen so gewählt, dass die Summe der Natriumionenkonzentrationen stets gleich eins war. Fig. 9 bringt wiederum eine Übersicht über die Stromspannungskurven ohne Eintragung der einzelnen Messpunkte. Wie früher beziehen sich die Kurven auf rasche Steigerung der Badspannung.

Aus dem Verlauf der Kurven ist ersichtlich, dass das Verhalten der Zinkanoden in carbonathaltigen Natronlauge weitgehend dem in entsprechend konzentrierten, reinen Natronlauge gleicht. Daher ist es auch unbedenklich, wenn bei den Versuchen mit reiner Natronlauge<sup>4)</sup> kleine Mengen von Kohlendioxyd aus der Luft in das Bad gelangten. Erst wenn fast das gesamte Alkali als Carbonat vorliegt, verschwindet der aktive Kurvenast in den Stromspannungskurven. In reiner Natriumcarbonatlösung macht sich weder ein aktiver noch ein passiver Stromanstieg geltend<sup>5)</sup>. Ein Ansatz wenigstens zu einem passiven Stromanstieg ist insofern vorhanden, als die Stromdichte bei der Steigerung der Badspannung gegen 5 Volt bis auf  $2,5 \text{ mA/cm}^2$  ansteigt, dann aber sofort auf  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  zurückfällt. Von da an

<sup>1)</sup> *V. Kohlschütter*, *Helv.* **8**, 457 (1925).

<sup>2)</sup> *K. Huber*, *Z. Kryst.* **96**, 287 (1937).

<sup>3)</sup> *K. Huber*, *Z. Kryst.* **99**, 453 (1938). *P. Niggli* (Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie, 3. Aufl., Teil 1, Bornträger, Berlin 1941, S. 394) hält es für richtiger, anstelle von „Formtypen“ den Ausdruck „Gestalttypen“ zu gebrauchen.

<sup>4)</sup> Vgl. *Mitt.* I.

<sup>5)</sup> Die Stromdichte steigt erst bei viel höheren Spannungen stärker an (*Güntherschulze*, *Ann. Physik* **26**, 372 (1908)), doch soll hier auf die dort eintretenden Erscheinungen nicht eingegangen werden.

bedingt jede Steigerung der Badspannung (um 0,5 Volt) einen kurzen Stromstoss mit rund 2 mA/cm<sup>2</sup>, auf den ein rascher Abfall auf Werte unter 1 mA/cm<sup>2</sup> folgt.

Die Kurven für Natriumcarbonatbäder mit kleinem Kohlensäureüberschuss zeigen schon bei geringen Badspannungen ein Ansteigen der

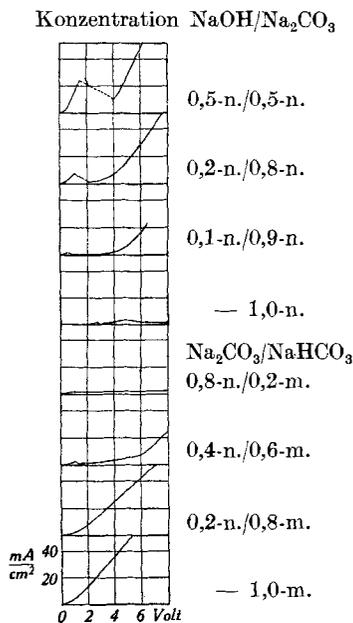


Fig. 9.

Stromspannungskurven für carbonathaltige Natronlaugen und Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonatgemische.

Stromdichte bis auf rund 5 mA/cm<sup>2</sup>, jedoch wird dieser Wert auch bei höheren Badspannungen, über 5 Volt, nicht überschritten. Erst wenn der Kohlensäureüberschuss einem Hydrogencarbonatgehalt von 0,5-m. entspricht, beginnt die Stromdichte oberhalb 5 Volt merklich anzusteigen. Beträgt die Badzusammensetzung 0,2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,8-m. NaHCO<sub>3</sub>, so deckt sich die Stromspannungskurve schon beinahe mit derjenigen für reine Hydrogencarbonatlösung, d. h. Passivierung der Anode findet nicht mehr statt.

Den durch die Stromspannungskurven gekennzeichneten Anodenzuständen sollen wieder, wie dies im vorigen Kapitel für sulfathaltige Natronlaugen geschehen ist, die chemischen und morphologischen Anodenerscheinungen zugeordnet werden. Da die Produkte des anodischen Angriffs meist nur in geringen, für eine chemische Analyse nicht ausreichenden Mengen anfallen, und ausserdem Gemische sein können, mussten sie auf röntgenographischem Wege identifiziert werden.

Dazu war nötig, vorerst die in Frage kommenden Verbindungen des Zinks zu gewinnen und Vergleichsdiagramme herzustellen.

### B. Über neutrale und basische Carbonate des Zinks.

Es ist nicht der Zweck dieses Abschnittes, Bildungs- und Stabilitätsbereiche der neutralen und basischen Carbonate des Zinks aufzusuchen und gegeneinander abzugrenzen — dies muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben —, sondern lediglich kurz einige Erfahrungen über die Herstellung dieser Verbindungen mitzuteilen<sup>1)</sup>.

#### 1. Zur Herstellung der einzelnen Verbindungen.

a) Wasserfreies Zinkcarbonat (mineralisch = Zinkspat) wurde erhalten nach einer Vorschrift von Mikusch<sup>2)</sup> zur Herstellung

<sup>1)</sup> Vgl. *Gmelin* Nr. 32, Zn, Verl. Chemie, Leipzig-Berlin 1924, S. 250 ff.

<sup>2)</sup> H. Mikusch, *Z. anorg. Ch.* **56**, 363 (1908). Das erste Fällungsprodukt war ein basisches Carbonat, von dem unten noch die Rede sein wird.

des Halbhydrates. Das Präparat wurde analytisch (ZnO ber. 64,9%, gef. 64,4; 64,8%) und röntgenographisch, durch Bestimmung der Gitterdimensionen und Vergleich mit den bekannten Werten<sup>1)</sup> identifiziert.

Von den übrigen, im *Gmelin* (l. c.) angegebenen Methoden wurde noch die von *Raikow*<sup>2)</sup>, nämlich die Carbonatisierung von frisch gefälltem Zinkhydroxyd ausprobiert, die jedoch, wie weiter unten berichtet wird, nicht zum wasserfreien Zinkcarbonat führte.

b) Zinkcarbonat-Hemihydrat. Diese von *Ste. Claire Deville*<sup>3)</sup> und *Mikusch* (l. c.) beschriebene Verbindung konnte nach der Vorschrift dieser Autoren nicht erhalten werden. Über die Ergebnisse der Vorschrift von *Mikusch* vgl. a und e.

c) Zinkcarbonat-Monohydrat wird leicht nach einer Vorschrift von *Belar*<sup>4)</sup> erhalten. Die krystallmorphologischen Eigenschaften stimmten gut mit den von *Belar* angegebenen überein (vgl. besonders Fig. 7 und 9 bei *Belar*), ebenso die maximale Auslöschungsschiefe der prismatischen Krystalle (3°).

d) Basisches Zinkcarbonat I,  $\text{ZnO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 2 : 4$ <sup>5)</sup>. Dieses bekannte, basische Zinkcarbonat bildet sich sehr leicht unter verschiedenartigen Bedingungen. Beispielsweise kann es erhalten werden nach einer Vorschrift von *Kraut*<sup>6)</sup>, ferner durch Carbonatisierung von Zinkhydroxyden. Es entsteht auch bei der Herstellung des Monohydrates nach *Belar* als Bodenkörper. Ein nach *Kraut* hergestelltes Präparat wurde analysiert, die übrigen röntgenographisch identifiziert.

e) Basisches Zinkcarbonat II. Neben dem mit I bezeichneten, bekannten basischen Zinkcarbonat trat in den vorliegenden Untersuchungen noch ein weiteres auf, das mit II bezeichnet sei.

Nach *Kraut* (l. c.) entsteht bei Eingiessen von Alkalicarbonat- oder Hydrogencarbonatlösung in eine Zinksulfatlösung anfangs ein „amorphes“ neutrales Carbonat. Dieser Niederschlag gibt ein definiertes Röntgendiagramm. Niederschläge, die dasselbe Diagramm liefern, bilden sich ferner nach der Vorschrift von *Mikusch* (l. c.) zur Herstellung des Halbhydrates des neutralen Carbonates, ferner bei der Carbonatisierung von  $\gamma$ -Hydroxyd und auf elektrochemischem Wege. Die Analysendaten der einzelnen Produkte weichen etwas voneinander ab:  $\text{ZnO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1,0 : 0,48\text{—}0,53 : 1,20\text{—}1,35$ <sup>7)</sup>. An der Identität der Produkte und an der chemischen Individualität

<sup>1)</sup> Strukturbericht I, 317, 326; II 391.

<sup>2)</sup> *Raikow*, Ch. Z. **31**, 56 (1907).

<sup>3)</sup> *Ste. Claire Deville*, Ann. chim. physique **35**, 455 (1852).

<sup>4)</sup> *A. Belar*, Z. Kryst. **17**, 123 (1890).

<sup>5)</sup> =  $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>6)</sup> *K. Kraut*, Z. anorg. Ch. **13**, 1 (1897).

<sup>7)</sup> Über die Zusammensetzung vgl. auch den nächsten Abschnitt.

des Körpers ist aber deshalb nicht zu zweifeln, weil die Röntgen-  
diagramme (Fig. 10) selbst von auf verschiedenem Wege hergestellten  
Produkten übereinstimmen. Auch lassen sich nicht einzelne Linien  
als Interferenzen eines andern Zinkcarbonates oder Hydroxydes  
deuten.

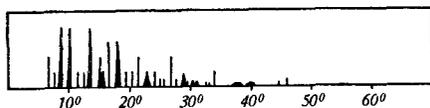


Fig. 10.

Basisches Zinkcarbonat II.

Unter dem Mikroskop bemerkt man kleine Prismen und Nadeln,  
die zu Flocken oder „Stachelkugeln“ aggregiert sein können.

f) Natriumzinkcarbonat,  $3 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 8 \text{ZnCO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ . Das  
Salz entsteht sehr leicht in zinkhaltiger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Es kry-  
stallisiert kubisch und bildet kleine Tetraeder<sup>1)</sup>, deren Kanten  
meist gerundet sind. Die Kantenlänge der Elementarzelle wurde  
zu  $a = 13,706 \text{ \AA}$ , die Dichte zu  $2,726$  bestimmt. Die Elementarzelle  
enthält demnach  $2,886$  Molekeln, d. h. ziemlich genau  $32$  ( $31,75$ )  
Carbonationen.

## 2. Zur Carbonatisierung der Zinkhydroxyde.

Vor einiger Zeit stellte *K. Terada*<sup>2)</sup> fest, dass sich beim Durch-  
leiten von Kohlendioxyd in Wasser suspendiertes Zinkoxyd unterhalb  
 $30^\circ$  zunächst in basisches Carbonat der Zusammensetzung des oben  
als I bezeichneten Produktes umwandelt, welches anschliessend  
sehr langsam weiteres Kohlendioxyd aufnimmt und in ein basisches  
Carbonat der Zusammensetzung  $2 \text{ZnO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup> übergeht. Diese  
Formel stimmt abgesehen vom Wassergehalt mit den Analysen des  
oben als II bezeichneten Produktes überein.

Teils zur nähern Charakterisierung der basischen Zinkcarbonate,  
teils im Hinblick auf die elektrochemischen Versuche wurden daher  
einige orientierende Versuche über die Carbonatisierung der ver-  
schiedenem, kristallisierten Modifikationen des Zinkhydroxydes unter-  
nommen.

Die Zinkhydroxyde wurden nach bekannten Darstellungsmethoden gewonnen und  
anhand der Röntgenogramme auf ihre Identität geprüft<sup>4)</sup>.

$\alpha$ -Hydroxyd (stabilisiert durch geringe Mengen von  $\text{SO}_4^{--}$ - und  $\text{CO}_3^{--}$ -ionen): Fälln  
einer  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung mit der äquivalenten Menge  $\text{NaOH}$ . Bläulich durchscheinendes Gel.  
Teils sofort unter der Mutterlauge, teils nach mehrfachem Dekantieren carbonatisiert.

$\beta$ -Hydroxyd: Pseudomorphosen nach Zinkoxalat von der typischen Semmelform.  
Mehrfach dekantiert.

<sup>1)</sup> Vgl. *W. Geilmann*, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe,  
Voss, Leipzig 1934; Tafel 13, Fig. 5.

<sup>2)</sup> *K. Terada*, Scient. Papers Inst. phys.-chem. Res. **16**, Nr. 316—324 (1931);  
Bull. Inst. phys. chem. Res. (Abstracts), Tokyo **10**, 75 (1931). Vgl. C. **1932**, I, 368.

<sup>3)</sup> =  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ .

<sup>4)</sup> Durch Vergleich mit den Diagrammen bei *W. Feitknecht*, Helv. **13**, 314 (1930).

$\gamma$ -Hydroxyd: Versetzen einer Zinknitratlösung mit carbonatfreier NaOH bis zur Wiederauflösung. Nach wenigen Minuten fällt  $\gamma$ -Hydroxyd aus. Mehrfach dekantiert.

$\delta$ -Hydroxyd: Langsame Fällung aus Zinkatlösung. Mehrfach dekantiert.

Aktives Zinkoxyd: Fällung einer 0,05-n.  $Zn(NO_3)_2$ -Lösung mit geringem Laugeüberschuss. Alternlassen des Niederschlages bis die anfangs gallertige Fällung pulverig geworden ist und rasch sedimentiert.

Die Hydroxyde und das Oxyd wurden noch feucht in Wasser suspendiert und in Standzylinder gegeben, durch die während 3 Tagen ein langsamer  $CO_2$ -Strom perlte. Schon nach wenigen Stunden waren makroskopisch keine Veränderungen mehr zu erkennen, so dass ein vorläufiger Endzustand erreicht zu sein schien. Über das Aussehen und über die Feinstruktur der Reaktionsprodukte nach drei Tagen orientiert Tabelle 2.

Tabelle 2.

Ausgangsprodukt	$\alpha$ -Hydroxyd	$\beta$ -Hydroxyd	$\gamma$ -Hydroxyd	$\delta$ -Hydroxyd	Aktiv. Oxyd
Reaktionsprodukt	bläulich durchscheinendes Gel	pulverig	weisslich, sperriges Gefüge	weisslich, flockig	weisslich, feinpulver.
Makroskop. Aussehen	Gelflocken u. -Klumpen	gelartige Pseudomorphosen nach dem pseudomorphem Hydroxyd	kleine Prismen, unvollk. ausgebildet	gelartig durchscheinend, sehr feinteilig	Gelflocken u. -Klumpen vereinzelt doppelbrech. Körnchen (Zinkspat ?)
Mikroskop. Aussehen					
Röntgenbefund	Basisches Carbonat I	Basisches Carbonat I	Basisches Carbonat II	Basisches Carbonat I	Basisches Carbonat I

Wenn die Carbonatisierung der Zinkhydroxyde auf die Weise vor sich geht, wie sie *Terada* für das Zinkoxyd skizzierte, so lehrt die Tabelle jedenfalls, dass die Kohensäureaufnahme in Abhängigkeit von der Struktur des Ausgangsmaterials sehr verschieden schnell verlaufen kann, indem bei einer dreitägigen Carbonatisierungsdauer das  $\gamma$ -Hydroxyd schon den Endzustand erreicht hat, die übrigen dagegen erst einen Zwischenzustand. Dieses Ergebnis könnte dahingehend interpretiert werden, dass das basische Carbonat II mit dem  $\gamma$ -Hydroxyd in einem ähnlichen strukturellen Zusammenhange steht, wie das basische Carbonat I mit dem  $\alpha$ -Hydroxyd<sup>1)</sup>.

### C. Zur Chemie und Morphologie der Anodenprodukte.

#### 1. Das anodische Verhalten in natronlaugehaltigen Bädern.

Wie die elektrochemischen Daten erwarten lassen, verläuft der anodische Angriff in laugehaltigen Natriumcarbonatlösungen analog dem in laugehaltigen Natriumsulfatlösungen wiederum fast gleich

<sup>1)</sup> Über die Beziehungen zwischen  $\alpha$ -Hydroxyd und dem basischen Carbonat I vgl. W. *Feitknecht*, Helv. **16**, 427 (1933).

wie in entsprechend konzentrierter, reiner Natronlauge. Im aktiven Zustande wird die Anode in kennzeichnender Weise angeätzt, wie dies schon beschrieben wurde, und im passiven Zustande färbt sie sich dunkel. Die sonst für den aktiven Zustand typischen, weissen Hydroxydablagerungen auf der Anode entstehen jedoch nur in sehr kleiner Menge oder fehlen völlig. Wenn sie auftreten, so handelt es sich um die schon geschilderten Streifen auf den Krystallitgrenzen. Da selbst zur Herstellung brauchbarer *Debye*-Aufnahmen zu wenig Substanz entstand, bleibt die röntgenographische Bestimmung der Natur dieser Substanz unsicher; die erzeugten, sehr schwachen Interferenzen deuten auf  $\gamma$ -Hydroxyd.

## 2. Reine Natriumcarbonatbäder und Natriumcarbonatbäder mit geringem Kohlensäureüberschuss.

Gänzlich anders liegen die Dinge in reiner Natriumcarbonatlösung, indem der Stromdurchgang dauernd klein bleibt. Weder geht eine nennswerte Menge Zink in Lösung, noch findet — bei höherer Spannung — stärkere Sauerstoffentwicklung statt. Offenbar entsteht auf dem Zink sehr bald eine zwar sehr dünne, aber dichte Deckschicht von hohem elektrischem Widerstand. Die Existenz dieser Schicht erkennt man ohne weiteres daran, dass von jenen Badspannungen an, die in laugehaltigen Bädern zur anodischen Dunkel-färbung führen, auch in der reinen Carbonatlösung eine schwache, anodische Färbung eintritt, die jedoch nur hell violettbraune Töne erreicht<sup>1)</sup>. Wieder ist die Farbtiefe deutlich von der Krystallit-orientierung abhängig. Überschreitet die Badspannung den Wert, der in laugehaltigen Bädern den passiven Stromanstieg einleitet, so verschwindet die Dunkelfärbung. Mit der Verringerung der Stromdurchlässigkeit der Deckschicht, die den passiven Stromanstieg unterbindet, ist eine Aufhellung ihrer Färbung verbunden; man erkennt dann bloss noch einen hauchfeinen, emailleartigen Film auf dem Anodenmetall.

Der Angriff in reiner Natriumcarbonatlösung braucht nicht weiter diskutiert zu werden, weil sich ausweislich der Stromspannungskurven die anodischen Erscheinungen in Bädern mit mässigem Kohlensäureüberschuss in prinzipiell gleicher Art wiederholen, aber infolge eines etwas grösseren Stromdurchganges viel leichter zu beobachten sind. Dies legt Tabelle 3 dar, in welcher das Aussehen der Anoden nach zweistündiger Elektrolyse für verschiedene Badspannungen und -konzentrationen zusammengestellt ist.

Wie die dunklen Deckschichten geben auch die hellen, emailleartigen, deren Färbung je nach der Badspannung und Elektrolysendauer zwischen grauen, grünlich- und blaugrauen Tönungen

<sup>1)</sup> Dunklere Färbungen bei sonst gleichem Verhalten beobachtet man in 4-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung.

variiert, das Röntgendiagramm eines feindispersen Zinkoxydes und andere Interferenzen treten nicht auf. Der Unterschied im Aussehen kann daher nur auf der Verschiedenheit der Struktur beruhen.

Tabelle 3.

Zusammensetzung des Bades	Badspannung in Volt				
	3,0	3,5	4,0	5,0	8,0
0,2-n. NaOH 0,8-n. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Dunkelfärbung der Anode				
1,0-n. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	hell- braun- violett	hellbeige		metallisch glän- zend, Deckschicht sehr dünn	
0,8-n. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,2-m. NaHCO <sub>3</sub>	schwarz- braun	heller braun	helle, emailleartige Decksch. (Oxyddiagramm)		

Es wurden daher Teilstücke der hellen Deckschicht wieder nach dem Quecksilberverfahren isoliert und auf ihre optischen Eigenschaften untersucht<sup>1)</sup>. Im gewöhnlichen Lichte betrachtet unterscheiden sich die hellen Deckschichten von den dunklen nur durch ihre Farbe. Dagegen ist die Doppelbrechung, die sich wieder als Formdoppelbrechung identifizieren lässt, sehr schwach. Es ist aber zu beachten, dass auch die Doppelbrechung der dunklen Schichten aus hydrogencarbonathaltigen Bädern viel schwächer ist, als die der dunklen Schichten aus stark alkalischen Bädern. Die Stärke der Doppelbrechung geht der Farbtiefe nicht einfach parallel.

Eine weitere Charakterisierung der dunklen und hellen Deckschichten ermöglichen die Beziehungen zwischen dem Aussehen der Schicht während der Elektrolyse und den Stromdichtezeitkurven. Für Bäder der Zusammensetzung 0,8-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,2-m. NaHCO<sub>3</sub> schildert Tabelle 4 die Farbveränderungen während der Versuchsdauer von 2 Stunden.

Die Stromdichtezeitkurven für dieselben Versuche (Fig. 11) zeigen sehr deutlich, dass während der Dunkelfärbung der Anode die Stromdichte ansteigt, oder dass wenigstens ihr Abfall während dieser Zeit verzögert ist. Die Kurven sind für die Dauer der anodischen Dunkelfärbung gestrichelt gezeichnet.

<sup>1)</sup> Zurückschalten der Badspannung löst die Deckschicht hier nicht ab, da nicht wie in Natronlauge der aktive Anodenzustand wieder erreicht wird. Es ist auch nicht möglich, die helle Deckschicht nach dem Verfahren von E. Liebreich und W. Wiederholt (Z. El. Ch. **31**, 6 (1925)), d. h. durch kathodische Polarisation abzulösen, denn sie färbt sich noch vor der Ablösung infolge Reduktion zum Metall schwarz, was schon Güntherschulze (Ann. Physik **26**, 372 (1908)), der die Deckschicht für Carbonat hielt, beobachtete.

Tabelle 4.

Badspannung	Aussehen der Anode
3,0 V	Stärkste Schwärzung am Schluss des Versuches
3,5 V	Stärkste Schwärzung nach 30—90 Minuten, dann langsames Hellerwerden der Anode
4,0 V	Stärkste Schwärzung nach 20—40 Minuten, dann heller. Völlige Aufhellung nach 60 Minuten
5,0 V	Graugelbe Färbung nach 2 Minuten, anschliessend Aufhellung
8,0 V	Keine merkliche Färbung während der ganzen Versuchsdauer

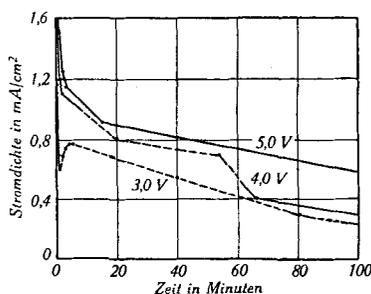


Fig. 11.

Stromdichtezeitkurven für konstante Badspannung und eine Badzusammensetzung von 0,8-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,2-m.  $\text{NaHCO}_3$ . Für die Zeit der anodischen Dunkelfärbung sind die Kurven gestrichelt gezeichnet.

Darnach erscheinen die dunklen, stärker doppelbrechenden Deckschichten als ein Zwischenglied in der Entwicklung und erlauben noch einen gewissen Stromdurchgang. Während nun aber in Natronlauge dieser Zustand, wie der passive Stromanstieg dartut, erhalten bleibt, findet offenbar in Natriumcarbonatlösung eine Nachdichtung statt, die in den Stromdichtezeitkurven den Abfall der Stromdichte bedingt, und in den Stromspannungskurven (Fig. 9) den passiven Stromanstieg verhindert.

### 3. Kohlensäurereichere Natriumcarbonat-Bäder und reine Natriumhydrogencarbonat-Bäder.

Mit steigendem Hydrogencarbonatgehalt der Bäder wird der anodische Angriff komplizierter, indem wie in den laugearmen Natriumsulfatbädern auf der passivierten Anode salzartige Abscheidungen neben die oxydische Deckschicht treten. Zur Veranschaulichung sei das Verhalten der Zinkanoden in einem Bade der Zusammensetzung 0,4-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,6-m.  $\text{NaHCO}_3$  erläutert.

Stets bleibt ein kleinerer oder grösserer Anteil der Oberfläche auch jetzt noch durch eine oxydische Deckschicht geschützt. An

vielen Stellen aber, namentlich dort, wo die Durchrührung des Bades weniger intensiv ist, also z. B. an der unteren Querfläche der Elektrode sowie in zufälligen Gruben und Vertiefungen der Oberfläche, durchbrechen weisse Salzabscheidungen die oxydische Deckschicht.

Der Verlauf der Elektrolyse bestimmt den Flächenanteil, welcher durch die Salzabscheidungen beansprucht wird. Langsames Steigern der Badspannung, von 0 bis 6 Volt in einer Stunde, lässt eine Deckschicht entstehen, die nur an wenigen Stellen durch die Salzabscheidungen unterbrochen wird, rasche Steigerung der Badspannung, von 0 bis 6 Volt in wenigen Minuten, räumt den Salzabscheidungen schon einen grösseren Oberflächenanteil ein, und wenn von vornherein die maximale Spannung angelegt wird, nehmen sie einen noch weiteren Raum ein.

Je höher der Flächenanteil der Salzabscheidungen, umso höher ist auch die Gesamtstromdichte an der Anode für gleiche Badspannungen, denn sie bieten dem Stromfluss einen wesentlich geringeren Widerstand als die oxydische Deckschicht. Die Oberfläche weist demnach in diesen Fällen nebeneinander aktive und passive Bezirke auf. Dies lässt sich auch unmittelbar zeigen. Nach dem Abätzen der Reaktionsprodukte mit Chromsäure, welche bekanntlich das metallische Zink bei Abwesenheit gewisser Fremdionen nicht angreift, erscheinen die Oberflächenbezirke, die durch die oxydische Deckschicht geschützt waren, kaum angegriffen, jene dagegen, die bloss durch die allerdings erheblich dickere Salzschiebt bedeckt waren, sehr stark geätzt. Fig. 12 (Tafel II) zeigt sehr deutlich die scharfe Grenze zwischen unangegriffener und geätzter Oberfläche. Die schalig-löcherige Struktur der geätzten Fläche ist durch die weiter unten noch beschriebene, morphologische Ausbildung der Salzabscheidungen bedingt.

Die Stromdichtezeitkurven für konstant gehaltene Badspannung verlaufen ähnlich, wie die für die kohlenensäureärmeren Bäder. Die Stromdichte fällt anfangs rasch, aber ohne eigentlichen Passivierungssprung, später langsamer. Da die Stromdichte anfänglich am grössten ist, scheidet sich die Hauptmenge des anodischen Salzbelages in den ersten Augenblicken der Elektrolyse ab. Ist die Badspannung nicht höher als 3 Volt, so dehnt sich die salzbedeckte Fläche im weiteren Verlaufe nur noch wenig aus; die zuerst engbegrenzten, aktiven Stellen verbreitern sich noch etwas, dagegen entstehen auf dem passiven Oberflächenanteil keine neuen. Höhere Badspannungen lassen zwar den in der ersten Zeit entstandenen Salzbelag auch noch anwachsen, verursachen aber zugleich, dass auf der vordem durch die oxydische Deckschicht geschützten Oberfläche neue Bezirke aktiv werden. Da dieses Aufreissen der Schutzschicht ruckweise erfolgt, beobachtete man gelegentlich im Verlaufe des Versuches ein schwaches aber deutlich registrierbares Wiederansteigen der Stromdichte.

Wir betrachten nun die Veränderungen der oxydischen Deckschicht während des laufenden Versuches etwas genauer, sodann die Salzablagerungen.

Das Aussehen der Oxydschicht in Versuchen mit konstant gehaltener Badspannung schildert Tabelle 5.

Tabelle 5.

Badspannung	Aussehen der Anode
3,0 V	Keine Dunkelfärbung; starke grünlich-graue Oxydschicht
4,0 V	Nach 1 Minute beginnt Dunkelfärbung. Nach wenigen Minuten Zinkkrystallite je nach Orientierung braun bis schwarz. Anschliessend Aufhellung. Nach einer Stunde hellgraue Deckschicht
5,0 V	Nach 1 Minute bräunlich, Krystallite je nach Orientierung verschieden dunkel. Nach 1 Stunde hellgraue Deckschicht, transparenter als bei 4 V.
8,0 V	Sofort geringe Braunfärbung, die alsbald wieder verschwindet. Hellgraue Deckschicht.

Im Vergleich mit Tabelle 4 ist festzuhalten, dass die Dunkelfärbung erst bei höherer Badspannung einsetzt, sich aber noch bei 8 Volt kurz bemerkbar macht. Im Gegensatz zu Tabelle 4 ist sie in keinem Falle dauernd. Wesentlich erscheint, dass auch hier die dunkle Schicht ein Zwischenglied in der Entwicklung der Deckschicht ist.

Die salzartigen Reaktionsprodukte bestehen aus dem im vorigen Abschnitt erwähnten basischen Carbonat II. Das basische Carbonat I, das sich bei rein chemischen Reaktionen so leicht und unter recht verschiedenartigen Fällungsbedingungen bildet, wurde als Produkt des anodischen Angriffs niemals beobachtet. Dies ist umso bedeutungsvoller, als in Natronlaugebädern als Anodenprodukt neben Oxyd nur das  $\gamma$ -Hydroxyd auftritt, und das basische Carbonat II gerade besonders leicht als Carbonatisierungsprodukt des  $\gamma$ -Hydroxydes entsteht. Man darf daher vermuten, dass auch hier das  $\gamma$ -Hydroxyd, oder zum mindesten eine Molekelart, die in der weiteren Entwicklung zu diesem führt, Zwischenprodukt der Reaktion ist, und dass dieses Zwischenprodukt unter dem Einfluss des Milieus carbonatisiert wird. Es ist bemerkenswert, dass *E. A. Anderson* und *M. L. Fuller*<sup>1)</sup> für eine ganz andere Bildungsweise basischer Zinkcarbonate, nämlich für die Entstehung des „white rust“, einen ebenfalls komplexen Bildungsmechanismus annehmen mussten. Sie schlossen aus der Tatsache, dass Elektronenbeugungsaufnahmen, welche nur die oberflächlichen Schichten des Reaktionsproduktes erfassen, Diagramme

<sup>1)</sup> *E. A. Anderson* und *M. L. Fuller*, *Metals and Alloys* **10**, 282 (1939).

von basischem Carbonat lieferten, während Röntgenaufnahmen, welche vermöge ihres höheren Durchdringungsvermögens auch vom Korninnern ein Bild geben, auf Zinkoxyd deuteten, dass primär entstandenes Zinkoxyd oder Hydroxyd nachträglich carbonatisiert werde.

Für die komplexe Bildungsweise spricht ferner die Bildungsform: die Salzablagerungen bestehen aus den typischen, schon in den sulfathaltigen Bädern beobachteten, tüten- und trichterartigen Gebilden (Fig. 13, Tafel II), deren Gestalt die vorübergehende Anwesenheit eines formbaren Materials fordert. Bei länger dauernder Elektrolyse werden die tütenförmigen Gebilde an ihrer Basis stark verbreitert, so dass ringartige Wälle entstehen, die, wenn die Angriffspunkte dicht genug standen, aneinander stossen und ineinander verfließen. Dadurch erzeugt der Bau der Salzschiicht, da unter ihr das Metall stark angegriffen wird, die schalige Struktur der Metalloberfläche, welche auf Fig. 12 (Tafel II) zu sehen ist.

Schon in Bädern der eingangs dieses Abschnittes genannten Zusammensetzung bemerkt man vereinzelt am Salzbelag oder auch auf der Oxydschicht kleine, stark glänzende Tetraeder (Kantenlänge  $20 \mu$ ) von Natriumzinkcarbonat. In noch kohlen säurereicheren Bädern bildet dieses Doppelsalz allein den anodischen Salzbelag. Eine dicke Kruste von aneinandergereihten und verwachsenen Tetraederchen umkleidet dann die Anode und bröckelt schon im Verlaufe der Elektrolyse teilweise ab. Wählt man aber anstelle der Natriumsalze die entsprechenden Kaliumsalze, so bleibt das basische Carbonat II auch noch in reiner Hydrogencarbonatlösung das einzige Anodenprodukt.

In den kohlen säurereichsten gemischten und in den reinen Natriumhydrogen- und Kaliumhydrogencarbonat-Bädern ist die Bildung einer oxydischen Deckschicht, wie man nach dem Verlaufe der Stromspannungskurven (Fig. 9) bereits vermuten kann, nicht mehr möglich. Bei konstant gehaltener Badspannung fällt die Stromdichte während des Versuches erst rasch, jedoch ohne sprunghafte Veränderung, dann langsamer, ähnlich wie dies in Fig. 11 dargestellt ist, wenn auch die Stromdichten für entsprechende Spannungen viel höher liegen. Einzig für Badspannungen unter 1 Volt ist in den ersten Minuten ein schwacher Anstieg der Stromdichte zu verzeichnen. Obschon nun keine passivierende Oxydschicht entsteht, geht die Salzbildung dennoch von einzelnen Punkten in der Anodenoberfläche aus und greift von da auf die unbedeckte Oberfläche über. Dies lässt sich jedoch nur bei kleinen Badspannungen leicht feststellen (Fig. 14, Tafel II), denn schon bei mässig erhöhter Spannung bedeckt der Salzbelag in kurzer Zeit die ganze Oberfläche und ist dann zu einem Haufwerk traubig aggregierter Kügelchen mit Sphäritstruktur aufgelockert (Fig. 15, Tafel II).

### III. Überblick und Diskussion<sup>1)</sup>.

Wird Zink in Natronlauge verschiedener Konzentration und in gemischten alkalischen Lösungen, wie NaOH/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaHCO<sub>3</sub> (mit  $\Sigma c_{\text{Na}^+} = 1\text{-n.}$ ) dem anodischen Angriff bei Badspannungen von 0 bis 8 Volt unterworfen, so geht hierbei im allgemeinen das Metall mit steigender Badspannung zunächst aktiv in Lösung, um dann plötzlich und sprunghaft passiv zu werden.

Die im aktiven Zustande der Anode stattfindende Metallauf-  
lösung erzeugt auf dem Zink eine typische Ätzstruktur. Das Metall,  
welches in den Elektrolyten gelangt, bleibt vorerst grösstenteils in  
Lösung und wird dann, wenn die Konzentration genügend ange-  
stiegen ist, an der Kathode in Form eines Zinkschwammes abge-  
schieden. Nur ein kleiner Teil schlägt sich als schwerlösliche Zink-  
verbindung unmittelbar auf der Anode wieder nieder. Dieser Anoden-  
niederschlag besteht in reiner Natronlauge vorwiegend aus  $\gamma$ -Hydro-  
xyd, dem zuweilen auch merkliche Mengen Zinkoxyd beigemischt  
sein können. Das hier anfallende Zinkoxyd ist, im Gegensatz zu  
demjenigen, welches auf der passiven Anode entsteht, farblos und  
locker; es dürfte daher nach einem anderen Bildungsvorgange  
als diese entstanden sein (darüber vgl. weiter unten). Aus Natron-  
lauge-haltigen Natriumcarbonatbädern scheint sich an der Anode  
ebenfalls  $\gamma$ -Hydroxyd abzuscheiden, doch bleibt die Bestimmung  
unsicher, weil hier stets nur sehr geringe Mengen des Anodenpro-  
duktes entstehen. Der Anodenniederschlag aus Natronlauge-haltigen  
Natriumsulfatbädern dagegen ist ein Körper, dessen Röntgendia-  
gramm mit keinem einer bekannten und unter den vorliegenden  
Bedingungen in Frage kommenden Zinkverbindung übereinstimmt,  
und auch nicht als Diagramm eines Gemisches solcher Verbindungen  
gedeutet werden kann; da er keine Sulfationen enthält, muss er ein  
bisher unbekanntes Zinkhydroxyd sein.

Bezeichnend ist die räumliche Anordnung dieser Abscheidungen  
auf der Anode und die geringe Beeinflussung dieser Anordnung durch  
die Feinstruktur der Abscheidungen. Stets beginnt die Nieder-  
schlagsbildung in Vertiefungen der Anodenoberfläche, vorzugsweise  
in den durch die anodische Metallauf-  
lösung vertieften und ausge-  
weiteten Krystallitgrenzen des Zinks, weil dort die Konzentration  
infolge der schwächeren Durchmischung des Elektrolyten stärker  
ansteigt und die Keimbildung daher eher möglich wird. Von diesen  
netzartigen Keimregionen breitet sich der Niederschlag als lockere  
Deckschicht über die Krystallitoberflächen aus. Höhere Über-  
sättigung im Anodenfilm sowie kataphoretische Wirkungen sorgen  
dafür, dass er der Anode dicht anliegt.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Mitt. I.

Je kleiner die Konzentration der Lauge in den reinen Natronlaugebädern oder in den alkalischen Natriumsulfat- und Natriumcarbonatbädern, umso eher tritt Passivierung ein, umso weniger haltbar erscheint der aktive Zustand an der Anode.

Eine grundsätzliche Änderung macht sich in den alkalischen Sulfatbädern geltend, wenn die Laugenkonzentration im Vergleich zur Salzkonzentration sehr klein geworden ist. Wie in reiner Natriumsulfatlösung bleibt das Zink dann unter den verwendeten Versuchsbedingungen dauernd aktiv. Während in den laugereichen Bädern die von der Anode in den Elektrolyten ausgesandten Zinkionen in Form von Zinkat in Lösung gehalten werden, und auf diese Weise die Ausbildung einer geschlossenen, anodischen Schicht verhindert wird, beruht in den salzreichen Bädern die Aufrechterhaltung des aktiven Zustandes darauf, dass infolge des grossen Überschusses an Sulfationen sehr bald die Umgebung der Anode an den fällenden OH'-ionen verarmt, und die Fällung von der Anodenoberfläche weg in die Lösung verlegt wird, wodurch die Ausbildung einer geschlossenen Schicht auf der Anode wiederum unterbleibt<sup>1)</sup>. Auf der Anode scheidet sich daher, wenn das Bad noch geringe Mengen von Natronlauge enthält, ein weisser Niederschlag in Form lockerer, blasiger Häute ab, während in der reinen Salzlösung die Anodenoberfläche sozusagen unbedeckt bleibt, und frei im Elektrolyten eine dicke, gallertige, bläulich durchscheinende Fällung entsteht. In beiden Fällen aber sind die Niederschläge Körper, die nach der röntgenographischen Untersuchung in chemischer Hinsicht zwischen dem  $\alpha$ -Hydroxyd und dem bekannten basischen Zinksulfat stehen; infolge der rascheren Abscheidung ist der Niederschlag aus der reinen Salzlösung basischer, als der Anodenniederschlag aus schwach Natronlaugehaltigen Bädern.

In reinen Natriumcarbonatbädern ist ein aktives Anodenverhalten des Zinks nicht zu konstatieren. Bei höheren Kohlensäuregehalten der Bäder verhält es sich vorübergehend, und wenn der Kohlensäuregehalt etwa der Zusammensetzung 0,2-n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0,8-n.  $\text{NaHCO}_3$  entspricht oder noch höher ist, analog den sulfatreichen Bädern dauernd aktiv. Als Anodenniederschlag tritt in den Bädern mittlerer Zusammensetzung stets ein halbbasisches Zinkcarbonat auf, bei höheren Kohlesäuregehalten ein Natriumzinkcarbonat. Ersetzt man aber die Natriumsalze durch die entsprechenden Kaliumsalze, so bleibt das halbbasische Carbonat auch in reiner Hydrogencarbonatlösung das einzige Anodenprodukt. Das in der Literatur bekannte, basische Zinkcarbonat der Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Analoge Überlegungen haben schon vor langer Zeit praktische Anwendung im Luckow'schen Verfahren zur Herstellung schwerlöslicher Verbindungen und für die Formierung von Bleisammlerplatten gefunden. Literatur bei P. Foerster, Elektrochemie etc., S. 418.

$5 \text{ZnO} \cdot 2 \text{CO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , das auch im weissen Zinkrost auftritt, konnte bei den geschilderten Versuchen an der Anode niemals beobachtet werden.

Erreicht in den alkalischen Bädern infolge der ansteigenden Badspannung die anodische Stromdichte eine bestimmte Höhe, so wird die Anode plötzlich, im Verlaufe von Sekunden, passiv, zwar nicht in dem Sinne, dass überhaupt kein Zink mehr in Lösung ginge, und das Zink zur unangreifbaren Elektrode würde, aber das Anodenpotential verschiebt sich um mehr als 2,5 Volt nach der edlen Seite hin, und auf dem Metall erscheint eine oxydische Deckschicht. Nach neuerer Anschauung neigt man zu der Auffassung, dass der Passivierungsvorgang stets einer Deckschicht zu verdanken ist, deren Dicke von sichtbaren Ausmassen bis herab zu molekularen Dimensionen variieren kann. Damit stellt sich die Frage nach der Natur und der Entstehung der die Zinkoberfläche abschliessenden Schicht<sup>1)</sup>. *Hedges*<sup>2)</sup> war der Ansicht, dass im Augenblicke der Passivierung eine Hydroxydschicht die Anode umkleide, denn er beobachtete nach dem Sprunge an der Anode einen weissen Film, der rasch braun und dunkel wurde. In den vorstehend beschriebenen Versuchen erschien allerdings der nicht von den netzartigen Hydroxydstreifen bedeckte Anteil der Anodenoberfläche unmittelbar nach dem Passivierungssprunge immer hell und metallisch glänzend, doch spricht dies nicht gegen die Ansicht *Hedges*'s, da die abschliessende Schicht ja unsichtbar dünn sein kann, und namentlich im Kontakt mit dem Metall bei Dicken unter Lichtwellenlänge nicht wahrnehmbar zu sein braucht<sup>3)</sup>. Man hat demnach anzunehmen, dass bei niedriger Stromdichte der der Anode anliegende Elektrolytfilm dauernd in der Lage ist, das in Lösung gehende Zink als Zinkat aufzunehmen, wobei die Übersättigung bloss in den Vertiefungen der Oberfläche so gross wird, dass Keimbildung und Abscheidung von Zinkhydroxyd möglich wird. Hinreichende Stromdichte dagegen erzeugt Übersättigung auf der gesamten Oberfläche und die Bildung eines zusammenhängenden Niederschlages. Damit sind die Bedingungen für die anodische Oxydbildung gegeben. Da konzentriertere Laugen grössere Mengen Zinkhydroxyd in Lösung zu halten vermögen, findet in ihnen Passivierung auch erst bei höheren Stromdichten statt. Als Stütze für die vorgetragene Auffassung über den Passivierungsvorgang kann auch die beobachtete Doppelschichtigkeit gewisser Deckschichten aus alkalischen Sulfatlösungen dienen.

Sofort nach dem Passivierungssprung setzt als neuer anodischer Vorgang die Zinkoxydbildung ein. Thermochemische Über-

---

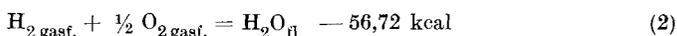
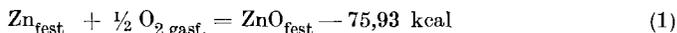
<sup>1)</sup> Vgl. *W. J. Müller*, Buch, I. c., sowie *E. S. Hedges*, Soc. **1928**, 969.

<sup>2)</sup> *E. S. Hedges*, Soc. **1926**, 2580.

<sup>3)</sup> Vgl. *U. R. Evans*, Soc. **1927**, 1020.

legungen, wie sie *Wagner*<sup>1)</sup> in ähnlicher Weise für Nickelanoden durchgeführt hat, können einen Anhaltspunkt geben, bei wie grosser anodischer Polarisation dies möglich sein wird.

Zur Vereinfachung wird die Annahme zugrunde gelegt, dass an der Anode nur ZnO entstehe, während die Kathode als reversible Wasserstoffelektrode zu denken ist. Der Gesamtvorgang in der Zelle lässt sich dann durch die Gleichung  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + \text{H}_2$  beschreiben. Aus den Standardbildungsarbeiten<sup>2)</sup> kann die zugehörige Reaktionsarbeit berechnet werden:



Durch Subtraktion der Gleichung (2) von (1) erhält man



Die Umrechnung ergibt unter Berücksichtigung, dass zwei Äquivalente umgesetzt werden, eine Potentialdifferenz von 0,41 Volt, unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung. In 1-n. NaOH hat die Wasserstoffelektrode ein Potential von der Grösse  $-0,81$  V. Die Zinkelektrode muss demnach mindestens auf ein Potential von  $-0,81 - 0,41 = -1,22$  V gebracht werden, damit Zinkoxyd auf ihr entstehen kann. Das Ruhepotential der Zinkelektrode in 1-n. NaOH beträgt  $-1,24$  V. Es bedarf somit nur einer mässigen Anodenpolarisation, damit das Potential für die Zinkoxydbildung erreicht wird<sup>3)</sup>.

Über den Weg, auf dem die Zinkoxydbildung vor sich geht, sagt diese Betrachtungsweise natürlich nichts aus. Unabhängig von der vorigen Betrachtung sind im vorliegenden Falle dafür folgende Möglichkeiten ins Auge zu fassen<sup>4)</sup>:

1. Unter Mitbeteiligung der Lösung.

- a) Durch Dehydratisierung von primär aus der Zinkatlösung abgeschiedenem, hochdisperssem Zinkhydroxyd.
- b) Durch unmittelbare Abscheidung aus der Zinkatlösung.

2. Streng topochemische Bildung.

- a) Durch Dehydratisierung von Zinkhydroxyd unter dem Einfluss des elektrischen Feldes:  
 $2 \text{OH}' + (\text{Zn}^{++} + 2e)_{\text{Metall}} = \text{Zn}(\text{OH})_{2 \text{ fest}} + 2e$ , und  $\text{Zn}(\text{OH})_{2 \text{ fest}} = \text{ZnO}_{\text{fest}} + \text{H}_2\text{O}$ .
- b) Durch direkte Oxydation des Anodenmetalles nach  $2 \text{OH}' + (\text{Zn}^{++} + 2e)_{\text{Metall}} = \text{ZnO}_{\text{fest}} + \text{H}_2\text{O} + 2e$ <sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> *C. Wagner*, Hdb. der Metallphysik Bd. 1, Teil 2, S. 167, Akad. Verl.-Ges., Leipzig 1940.

<sup>2)</sup> *Landolt-Börnstein-Roth-Scheel*, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., 3. Erg.-Bd., S. 2838, 2842. Springer, Berlin 1936.

<sup>3)</sup> Herr Prof. *W. Feitknecht* machte mich darauf aufmerksam, dass nach dem von ihm (Helv. 16, 1302 (1933)) bestimmten Löslichkeitsprodukt für aktives Zinkoxyd an einer Zinkelektrode in mit ZnO gesättigter 1-n. NaOH eine Zinkionenkonzentration herrscht, die einem Potential von rund  $-0,76 - 0,028 \times 16,8 = -1,23$  V entspricht, in guter Übereinstimmung mit dem oben errechneten Resultat.

<sup>4)</sup> Eine ähnliche Betrachtung hat neuerdings *W. Herrmann* (Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoff-Sonderh. 1940, 188) für Eloxalschichten angestellt.

<sup>5)</sup> Die Möglichkeit der direkten Oxydbildung an der Anode hat z. B. auch *L. Tronstad* (Z. physikal. Ch. 142, 241 (1929)) erwogen. *E. Müller* und *K. Schwabe* (Z. El. Ch. 40, 862 (1934)) halten sogar die unmittelbare, nicht über die Lösung führende Bildung salzartiger Deckschichten für möglich.

Wenn für das oben erwähnte, dem  $\gamma$ -Hydroxyd beigemischte Oxyd eine der unter 1. genannten Möglichkeiten wahrscheinlich ist, so können die nachstehend zusammengestellten Eigenschaften der oxydischen Deckschichten am ehesten verstanden werden, wenn sich das Oxyd durch direkte Oxydation (Fall 2. b) des Zinks bildet.

In reiner Natronlauge und in den alkalischen Sulfat- und Carbonatbädern ist die entstehende Oxydschicht unter den angewendeten Versuchsbedingungen stets mehr oder weniger dunkelfarbig, wobei der Farbton im einzelnen durch die Zusammensetzung des Bades mitbedingt ist, und erlaubt in merklichem Masse den Stromdurchtritt, so dass mit steigender Badspannung die Stromdichte von neuem ansteigt und starke Sauerstoffentwicklung einsetzt. Anders verhält sich die Zinkanode in reiner Natriumcarbonatlösung und in Lösungen mit höherem Kohlensäuregehalt. Wohl färbt sich die Anode, wenn die Badspannung ansteigt und 3 Volt überschreitet, ebenfalls dunkel. Spannungen aber, welche in den oben genannten Fällen das Wiederansteigen der Stromdichte bewirken, und zur Sauerstoffentwicklung führen, lassen die Oxydschicht emailleartig hell, blaugrau bis grünlichgrau werden, während gleichzeitig die Stromdichte auf einen geringen Reststrom beschränkt bleibt, und lebhaftere Sauerstoffentwicklung nicht zustande kommt. Damit erscheinen die dunkel gefärbten Deckschichten als ein Zwischenglied in der Entwicklung mit steigender Badspannung. Sie sind es in Bädern mit höheren Kohlensäuregehalten auch in zeitlicher Hinsicht, denn bei geeigneter Badspannung verschwindet die Dunkelfärbung bei länger dauernder Elektrolyse nach ihrem Auftreten wieder, und zwar umso rascher, je höher die angelegte Badspannung ist.

Die dunkle Färbung, welche die oxydische Deckschicht unter den genannten Bedingungen annimmt, ist schon wiederholt diskutiert worden. Während *Newbery*<sup>1)</sup> sich mit der blossen Feststellung begnügte, versuchte sie *Hedges*<sup>2)</sup> auf Grund alter Beobachtungen von *Tafel*<sup>3)</sup> zu erklären. *Tafel* hatte nämlich gefunden, dass reinstes Zinkoxyd durch Kompression (Pulvern in der Reibschale), sowie unter der Einwirkung von Kanalstrahlen eine hellkaffeebraune Färbung annimmt. Zugleich stellte er fest, dass Zinkoxyd im Kanalstrahlenrohr Sauerstoff, wenn auch nicht in wägbaren Mengen abgibt und sich durch eine starke, grüne Fluoreszenz auszeichnet. Die grüne Fluoreszenz bzw. Lumineszenz an Zinkoxyden mit Zinküberschuss ist später bestätigt worden<sup>4)</sup> und leicht zu reproduzieren<sup>5)</sup>. Sämtliche

<sup>1)</sup> *E. Newbery*, Soc. **109**, 1066 (1916).

<sup>2)</sup> *E. S. Hedges*, Soc. **1926**, 2580.

<sup>3)</sup> *J. Tafel*, Ann. Physik **11**, 613 (1903).

<sup>4)</sup> *E. Beutel* und *A. Kutzelnigg*, M. **61**, 69 (1932).

<sup>5)</sup> Es genügt schon, Zinkoxyd mit etwas Zink oder im  $H_2$ -Strom zu erhitzen, um die grüne Fluoreszenz hervorzurufen.

oxydische Deckschichten wurden daher im filtrierten Licht der Quarzlampe untersucht. Dabei zeigte sich, um das Resultat vorweg zu nehmen, in keinem Falle grüne oder auch nur grünliche Lumineszenz, so dass ein Anschluss an die *Tafel*'schen Arbeiten nicht gerechtfertigt erscheint.

Da die Lumineszenz von auf verschiedenem Wege gewonnenen Zinkoxyden in der Literatur, namentlich von *Beutel* und *Kutzelnigg*<sup>1)</sup> eine eingehende Beschreibung erfahren hat, sollen an dieser Stelle einige Beobachtungen über die Lumineszenz der anodisch erzeugten Oxydschichten Erwähnung finden, *obschon vorläufig keine weiteren Schlüsse daraus gezogen werden konnten*. Die Lumineszenzfarben hielten sich durchwegs in der Reihe dunkel-dunkelbraun-rotbraun-orange. Besonders helle Farbe wurde an den hellen, emailartigen Deckschichten aus Carbonat- und Carbonat/Hydrogencarbonatbädern beobachtet, besonders dunkel blieben Schichten, die namentlich bei niedrigen Badspannungen in den alkalischen Sulfatbädern entstanden waren.

Das Resultat der Lumineszenzanalyse ist auch im Hinblick auf die Leitfähigkeit der Deckschichten von Interesse, denn *v. Baumbach* und *Wagner* konnten nachweisen, dass Zinkoxyde mit Zinküberschuss eine bis um mehrere Zehnerpotenzen grössere Leitfähigkeit besitzen als gewöhnliches Zinkoxyd<sup>2)</sup>. Nach der vorhandenen Lumineszenz kann die grössere Leitfähigkeit der dunklen Deckschichten (Anstieg der Stromdichte im passiven Zustand) nicht auf eine durch Zinküberschuss bedingte hohe Leitfähigkeit des sie aufbauenden Zinkoxyds zurückgeführt werden.

*H. Fischer* und *Budiloff*<sup>3)</sup> hielten die Dunkelfärbung für einen optischen Effekt, hervorgerufen durch die Einlagerung von Zinkperoxyd in Zinkoxyd, und suchten einen Vergleich mit den dunklen, heterogenen Oxydschichten, die sich anodisch auf Aluminiumlegierungen erzeugen lassen. Die Frage nach dem Peroxydgehalt wurde in der ersten Mitteilung schon gestreift. Was den Vergleich mit den Deckschichten auf Aluminiumlegierungen anlangt, ist an die Untersuchungen von *J. Fischer* und *Geller*<sup>4)</sup> zu erinnern, nach denen auch reines Aluminium (99,99 %) unter passenden Bedingungen Schwärzung erleidet. *Fischer* und *Geller* setzten die Metallproben dem Angriff natronalkalischer Wasserstoffperoxydlösungen aus. Für die Dunkelfärbung machten sie ein geeignetes Ineinandergreifen von Oxydations- und Ätzwirkung verantwortlich (auch bei anodischem Angriff von Zink in Natronlauge greifen Oxydation und Ätzung ineinander!) und nahmen an, sie beruhe auf einer submikroskopisch feinen Anätzung der Aluminiumoberfläche, während stärkere, gröbere oder völlig gehemmte Ätzung nicht zur Dunkelfärbung führe.

Wenn ein rein optischer Effekt als Ursache der Färbung der Deckschichten anzunehmen ist, fällt auch die besondere Struktur

1) *E. Beutel* und *A. Kutzelnigg*, l. c. und andere Arbeiten.

2) *H. H. V. Baumbach* und *C. Wagner*, Z. physikal. Ch. [B] **22**, 199 (1933).

3) *H. Fischer* und *N. Budiloff*, l. c.

4) *J. Fischer* und *W. Geller*, Z. Metallkunde **30**, 192 (1938).

dieser Schichten in Betracht. Aus der beobachteten Formdoppelbrechung ergibt sich, dass die Deckschichten von parallelen Poren<sup>1)</sup> durchsetzt sind. Die Porenrichtung wird nicht durch die Oberfläche des Anodenmetalles, sondern durch die kristallographische Orientierung der Zinkkrystallite bedingt, denn die optische Achse der Formdoppelbrechung und somit die Porenrichtung steht parallel zur c-Achse der Zinkkrystallite<sup>2)</sup>. Nun ist aber erstens die Färbung in gewissen Zwischenstufen deutlich von der Orientierung der Zinkkrystallite abhängig, indem Basisdeckschichten, in denen die Poren senkrecht zur Metalloberfläche stehen, am dunkelsten erscheinen. Zweitens geht die Farbtiefe der Stärke der Formdoppelbrechung, wenn auch nicht streng, parallel. Die hellen, emailleartigen Deckschichten, die dem Stromdurchtritt einen hohen Widerstand entgegenstellen, zeigen nur sehr geringe, die gefärbten dagegen, die einen starken Stromanstieg im passiven Gebiet ermöglichen, viel stärkere Formdoppelbrechung. Aus der Formdoppelbrechung ist das Gesamtporenvolumen beispielsweise für die dunklen Schichten, die in 1-n. NaOH entstehen, auf ca. 0,8% abzuschätzen, während das Gesamtporenvolumen der hellen Oxydschichten viel kleiner sein muss.

Nach der Röntgenuntersuchung ist das Oxyd der Deckschicht sehr feinteilig, doch sind die röntgenographisch erfassbaren Primärteilchen nicht mit den nach den optischen Methoden zu fordernden Stäbchen zwischen den Poren identisch. Dagegen sind Beziehungen zwischen der Grösse der Primärteilchen und dem Farbton möglich; wenn auch die Unterschiede in der Teilchengrösse nicht erheblich sind, so hat es doch den Anschein, als seien die gelben Deckschichten aus den alkalischen Sulfatbädern die feinteiligsten.

Fig. 16 bringt die Photometerkurven der Röntgendiagramme einiger typischer Präparate.

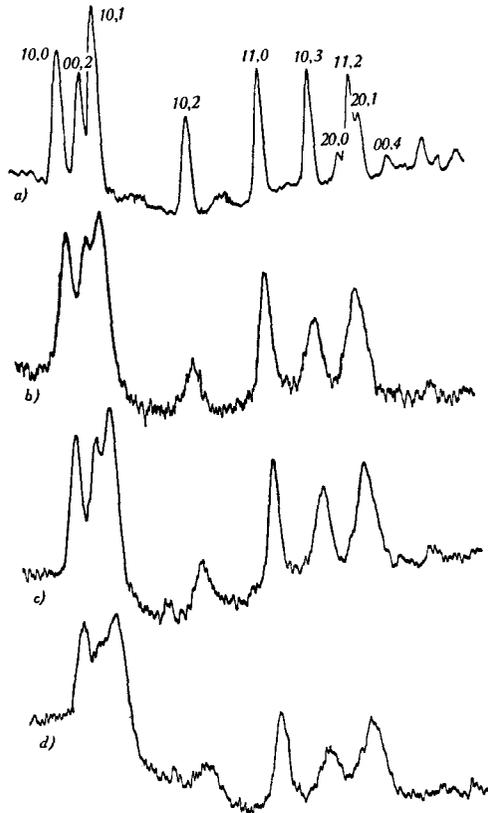
- a) Auf chemischem Wege hergestelltes, wohl krystallisiertes, weisses Zinkoxyd.
- b) Die in Mitt. I, Fig. 10, abgebildete Deckschicht. 1-n. NaOH, 16°, Badspannung 2 V, 145 Minuten.
- c) Helle Oberschicht einer inhomogen gefärbten Deckschicht aus einem Bade der Zusammensetzung 0,8-n. NaOH + 0,2-n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 16—18°, Badspannung 6 V, 40 Minuten.
- d) Goldbraune Deckschicht aus einem Bade der Zusammensetzung wie unter c; 14°, Badspannung 1,3 V, 120 Minuten.

<sup>1)</sup> *Th. Rummel* (Z. Physik **99**, 539 (1936)) beobachtete an Eloxalschichten ebenfalls ein System von parallelen Poren, bei dem er den Porendurchmesser auf 0,1  $\mu$ , den Porenabstand auf 0,5  $\mu$  schätzte. Die Gesamtporosität betrug rund 4%. *H. Mahl* (Korros. Metallschutz **17**, 1 (1941)) gelang es, die Poren an isolierten Eloxalschichten elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen. Diese Fälle unterscheiden sich aber sehr wahrscheinlich insofern von der Zinkoxyddeckschicht, als die Poren bei den Eloxalschichten ihre Entstehung elektrischen Durchschlägen verdanken, während beim Zinkoxyd eine Wachstumsstruktur vorliegt.

<sup>2)</sup> Vgl. *K. Huber*, Z. El. Ch. **48**, 26 (1942).

Schon rein qualitativ erkennt man, dass das Produkt d am feinteiligsten ist, dass aber die Unterschiede in der Dispersität nicht gross sind. Zur Ermittlung der Ausdehnung der Primärteilchen in der a-Richtung ist neben dem Reflex 10,0 namentlich 11,0 geeignet. Da der Basisreflex 00,2 mit anderen Reflexen stark zusammenfliesst, und 00,4 zu schwach ist, muss die Ausdehnung in der c-Richtung aus Pyramidenreflexen (10,2; 10,3) unter Benutzung der Werte für die a-Richtung errechnet werden, wodurch den Werten für die c-Richtung ein erhöhter Grad von Unsicherheit anhaftet. Nimmt man die Linienbreiten von Kurve a als Vergleichswerte und rechnet damit die Teilchengrösse aus<sup>1)</sup>, so erhält man:

Präparat	a-Richtung	c-Richtung
b	~130 Å	~50 Å
c	~190	~50
d	~100	~30



F g. 16

Während nun die oxydische Deckschicht in den reinen Natronlauge-Bädern und den natronalkalischen Natriumcarbonat-Bädern die einzige Abscheidung auf der passivierten Anode bildet, treten in

<sup>1)</sup> Nach der von F. W. Jones (Proc. Roy. Soc. London [A] **166**, 16 (1938)) angegebenen Methode.

den schwächer alkalischen Natriumsulfat-Bädern und in den kohlen-säurereichen Carbonatbädern mit abnehmender Alkalinität salzartige Abscheidungen in immer grösserer Menge und Ausdehnung an ihre Seite, bis sie schliesslich die Oxydschicht ganz verdrängen, so dass, da die salzartigen Abscheidungen einen viel geringeren anodischen Widerstand bieten, die Passivierung völlig ausbleibt, wie dies weiter oben schon ausgeführt wurde.

In chemischer Hinsicht handelt es sich bei den salzartigen Abscheidungen, die neben der oxydischen Deckschicht entstehen, in den sulfathaltigen Bädern um Verbindungen, die zwischen dem  $\alpha$ -Hydroxyd und dem basischen Sulfat stehen, in den carbonathaltigen Bädern um ein halbbasisches Carbonat. Ihre Gestaltung bringt sie somatoiden Bildungsformen nahe und ist, sozusagen unabhängig von der chemischen Zusammensetzung, für beide Fälle so gleichartig, dass sie gemeinsam beschrieben werden kann. Im wesentlichen erscheint sie durch dreierlei bedingt: a) Die Abscheidung setzt im typischen Falle an einer engbegrenzten Stelle auf der sonst passiven Oberfläche ein; b) an dieser Stelle findet gleichzeitig Gasentwicklung und c) die Abscheidung eines formbaren Materials statt, welches sich im weiteren Verlaufe mit der Badflüssigkeit umsetzt und erhärtet. Ist die Gasentwicklung gering, so entstehen auf der oxydischen Deckschicht nur kleine weisse Warzen, die zu konzentrisch wulstigen Fladen auswachsen. Wenn sich grössere Gasbläschen bilden, so lagert sich das ausgeschiedene Material in der Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig ab und führt in der weiteren Entwicklung zu charakteristischen, trichter- und schlauchförmigen Gebilden. Falls die Gasblasen noch weiter wachsen und so dicht stehen, dass sie aneinanderstossen, weist der anodische Niederschlag die Struktur eines Schaumes auf.

#### IV. Zusammenfassung.

1. In Fortführung der Untersuchungen der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde das anodische Verhalten von Zink in natriumsulfat- und natriumcarbonathaltigen Natronlaugen, sowie in gemischten Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat verfolgt.

2. Wie in reiner Natronlauge kann auch in Bädern der genannten Zusammensetzung allgemein zwischen einem aktiven und einem passiven Anodenzustand des Zinks unterschieden werden.

3. In Natronlauge-haltigen Natriumsulfat-Bädern scheidet sich auf der aktiven Anode ein Zinkhydroxyd bisher unbekannter Gitterstruktur ab. Die passivierte Anode bedeckt sich wiederum mit einer dunklen, oxydischen Deckschicht, deren Farbtönungen im Vergleich zu denen der Schichten aus reiner Natronlauge etwas gelbstichiger

<sup>1)</sup> Vgl. Mitteilung I, Helv. 26, 1037 (1943).

sind. Mit abnehmendem Laugegehalt der Bäder bleiben auf der Anodenoberfläche neben den durch die oxydische Deckschicht geschützten Oberflächenanteilen aktive Bezirke bestehen, auf welchen sich ein weisser Niederschlag von einer chemischen Zusammensetzung und Gitterstruktur bildet, die zwischen dem  $\alpha$ -Hydroxyd und dem bekannten basischen Zinksulfat stehen.

4. In Natronlauge-haltigen Natriumcarbonat-Bädern entsteht auf der aktiven Anode  $\gamma$ -Hydroxyd (?), doch bleibt die Menge sehr gering, auf der passivierten Anode wiederum dunkles Zinkoxyd.

In reiner Natriumcarbonat-Lösung können im aktiven Anodenzustande keine Niederschläge erhalten werden, da dieser unter den angewendeten Bedingungen zu wenig haltbar ist. Auf der passivierten Anode erscheint wiederum eine allerdings sehr dünne, oxydische Deckschicht, die hier, wie auch in den kohlen säurereichereren Bädern nur bei mittleren Badspannungen (etwa 3—5 V) dunkel-farbig ist, bei höheren aber heller wird.

Mit steigendem Kohlensäuregehalt (Natriumhydrogencarbonat-haltige Bäder) bleiben neben den durch die oxydische Deckschicht geschützten Oberflächenanteilen aktive Bezirke bestehen, auf welchen sich ein halb-basisches Zinkcarbonat abscheidet.

In den kohlen säurereichsten Natriumcarbonat/Natriumhydrogencarbonat-Bädern findet auf der Anode eine Abscheidung des bekannten, kubisch krystallisierenden Natriumzinkcarbonates statt, an dem beiläufig die Kantenlänge der Elementarzelle zu  $a = 13,70_6$  Å bestimmt wurde.

Enthalten diese Bäder anstelle der Natriumsalze die entsprechenden Kaliumsalze, so bleibt das halb-basische Carbonat das einzige Zinksalz, welches gleichzeitig neben der oxydischen Deckschicht entsteht. Das  $\frac{3}{5}$ -basische Zinkcarbonat, das sich bei chemischen Umsetzungen so leicht bildet und auch im weissen Zinkrost eine beachtliche Rolle spielt, tritt als Anodenprodukt nicht auf.

4. Die hydroxydischen Niederschläge, die in den stärker alkalischen Bädern auf der aktiven, im übrigen unbedeckten Elektrode entstehen, setzen in Vertiefungen der Anodenoberfläche, namentlich auf den ausgeweiteten Krystallitgrenzen ein. Auf dem grobkrystallinen Elektrodenmaterial treten sie daher stets, ungeachtet ihrer Zusammensetzung und Feinstruktur, anfangs als weisses Netz auf, dessen Maschen sich im weiteren Verlaufe der Elektrolyse mehr und mehr schliessen.

5. Die Niederschläge von basischem Salz, die auf der im übrigen passiven, von einer Oxydschicht bedeckten Anodenoberfläche entstehen, weisen ebenfalls eine charakteristische Abscheidungsform auf. Gleichzeitige Entwicklung von Gasblasen und Ausscheidung eines formbaren Materials an begrenzten Bezirken der Anodenoberfläche

führen im typischen Falle zu trichter- und schlauchförmigen Bildungen, deren Gestaltung im einzelnen je nach den herrschenden Bedingungen abgewandelt erscheint, und in den Bädern geringster Alkalinität, in denen keine oxydische Deckschicht mehr entsteht und die salzartigen Abscheidungen überhandnehmen, „verwildert“.

6. Besondere Aufmerksamkeit war dem Aufbau der oxydischen Deckschichten gewidmet. Es wurden Beobachtungen über Farbe, Lumineszenz, Doppelbrechung, Grösse der Primärteilchen, Sekundärstruktur, wie Gesamtporosität und Anordnung der Poren mitgeteilt und diskutiert.

7. Die hydroxydischen und salzartigen Anodenprodukte sind ihrer Gestaltung nach unzweifelhaft als Abscheidung aus Lösung entstanden. Als Bildungsweise der oxydischen Deckschicht ist eine Fest/fest-Reaktion, d. h. der unmittelbare Übergang von Metall in Oxyd anzunehmen.

Bern, Chemisches Institut der Universität, Anorg. Abteilung.  
April 1943.

---

**129. Etudes sur les matières végétales volatiles XXIV<sup>1)</sup>.  
Composition de l'huile essentielle et du résinoïde de livèche  
(*Levisticum officinale* Koch.)**

par Y. R. Naves.  
(29 V 43)

La livèche (*Levisticum officinale* Koch. = *Angelica levisticum* Baillon = *Ligusticum levisticum* L.; Ombellifère) figure dans la matière médicale depuis l'antiquité<sup>2)</sup>. La racine (*Radix Levistici*) est officinale en Suisse et en Allemagne et la plante est un condiment banal dans beaucoup de régions d'Europe Centrale et Méridionale. Cependant l'essence n'a été que fort incomplètement étudiée.

De l'essence des racines, les chimistes de MM. *Schimmel & Cie* ont isolé du *d*- $\alpha$ -terpinéol ( $\alpha_D = +79^{\circ}18'$ ) identifié par la préparation de la phényluréthane, p. de f.  $112^{\circ}$ , et de la nitrolopipéridide, p. de f.  $151-152^{\circ}$  <sup>3)</sup>. *Braun* a obtenu un composé  $C_{10}H_{18}O$  "analogue au cinéol" et isolé du résidu résineux de la distillation, de l'acide acétique, de l'acide isovalérianique, de l'acide benzoïque<sup>4)</sup>. *Haensel* a décelé dans une essence longtemps stockée, de l'acide myristique et un aldéhyde supposé octylique<sup>5)</sup>.

---

<sup>1)</sup> XXIIIème communication, *Helv.* **26**, 1034 (1943).

<sup>2)</sup> Voy. *Madaus*, Lehrbuch der biologischen Heilmittel, 1ère partie: Heilpflanzen, 1746, Leipzig, 1938.

<sup>3)</sup> *Ber. Schimmel*, **1897**, I, 27; **1897**, II, 9.

<sup>4)</sup> *Arch. Pharm.* **235**, 1 (1897).

<sup>5)</sup> *Geschäftsbericht* **1908**, Apr.-Sept.